

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 283 552 A5



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz der DDR vom 27.10.1983 in Übereinstimmung mit den entsprechenden Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 53/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 322 215 1	(22)	25.11.88	(44)	17.10.90
(31)	P3740840.2	(32)	27.11.87	(33)	DE

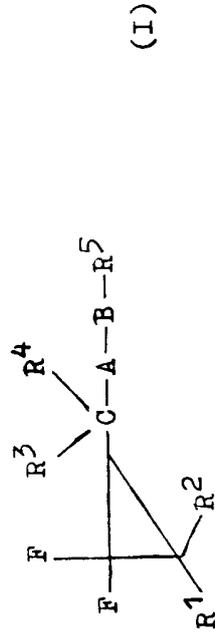
- (71) siehe (73)
- (72) Wegner, Peter, Dr.; Joppien, Hartmut, Dr.; Hömberger, Günter, Dr.; Köhn, Arnim, Dr., Personen mit ständigem Wohnsitz in Berlin (West), WB
- (73) SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, Müllerstraße 170/178, 1000 Berlin (West) 65, WB
- (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 2,2-Difluorcyclopropylethanderivaten und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel

(55) Verfahren; Herstellung; 2,2-Difluorcyclopropylethanderivat; Verwendung; Schädlingsbekämpfungsmittel; Insekten; Milben

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Difluorcyclopropylethanderivaten und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer 2,2-Difluorcyclopropylethanderivate der allgemeinen Formel I, in der A, B und R¹⁻⁵ die in der Beschreibung genannte Bedeutung haben. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Verbindungen können als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere gegen Insekten und Milben, verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Schädlingsbekämpfungsmittel enthalten mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I neben üblichen Träger- und/oder Hilfsstoffen.

Formel (I)



Verfahren zur Herstellung von 2,2-Difluorcyclopropylethanderivaten und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer 2,2-Difluorcyclopropylethanderivate und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere gegen Insekten und Milben.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, daß Cyclopropanverbindungen akarizide Eigenschaften besitzen (USP 3.995.054).

Nachteilig bei den bekannten Verbindungen ist jedoch, daß sie nicht ausreichend insektizid und akarizid wirksam sind.

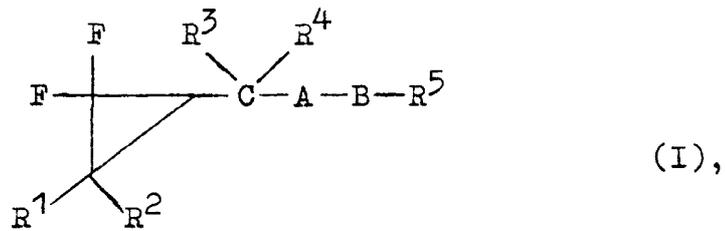
Ziel der Erfindung

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Verbindungen zeigen eine im Vergleich zu den bekannten Verbindungen verbesserte insektizide und akarizide Wirksamkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag darin, Verbindungen zur Verfügung zu stellen, welche Insekten und Milben besser als die für diesen Zweck bekannten Verbindungen bekämpfen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Difluorcyclopropylethanderivaten der allgemeinen Formel I



in der

R^{1-4} gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C_{1-6} -Alkyl und/oder Halogen darstellen und

R^5 Wasserstoff,
ein Alkalimetallatom oder ein entsprechendes Äquivalent eines zweiwertigen Metalles,
 C_{1-20} -Alkyl, C_{2-20} -Alkenyl, C_{2-20} -Alkinyl,
Halogen- C_{1-10} -alkyl,
 C_{3-6} -Cycloalkyl,
 C_{1-3} -Alkyl- C_{3-6} -cycloalkyl,
 C_{3-6} -Cycloalkyl- C_{1-6} -alkyl,
Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-6} -alkyl,

Decalinyll,
Indanyll,
Adamantyl, Adamantylmethyl,
Difluorcyclopropylethylcarbonyloxy-C₁₋₁₀-alkyl,
Difluorcyclopropylethylcarbonyloxydecalinyll,
Difluorcyclopropylcarbonyloxy-C₁₋₃-alkoxy-C₁₋₃-alkyl,
Phenyl-C₁₋₆-alkyl,
Phenyl-C₂₋₆-alkenyl,
Halogenbenzyl,
C₁₋₄-Alkylbenzyl,
C₁₋₃-Alkoxyphenyl-C₁₋₆-alkyl,
Phenoxybenzyl,
α-Cyanophenoxybenzyl,
α-C₁₋₃-Alkylphenoxybenzyl,
Ethoxy-(α-trifluormethyl)benzyl,
Halogenphenyl(cyclopropyl)-C₁₋₃-alkyl,
Halogenphenoxy-C₁₋₆-alkyl,
Naphthyl-C₁₋₆-alkyl,
Methylthiazolyl-C₁₋₆-alkyl,
Tris(difluorcyclopropylmethylcarbonyloxymethyl)methyl,
Tri(C₄₋₈-cycloalkyl)stannyl, freies Aryl oder durch C₁₋₂₀-Alkyl, Halo-
gen-C₁₋₆-alkyl, C₁₋₁₆-Alkoxy, Halogen-C₁₋₆-alkoxy, Phenyl-C₁₋₆-alkyl,
Phenyl-C₁₋₆-alkoxy, C₃₋₁₀-Cycloalkyloxy, HalogenC₃₋₁₀-cycloalkyloxy,
C₃₋₆-Cycloalkylalkoxy, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkoxy, C₂₋₆-Alkenyloxy,
Halogen-C₂₋₆alkenyloxy, C₂₋₆-Alkinyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkinyloxy,
Alkylsulfonyloxy, Alkylphenylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy,
Phenyl, Halogen, Amino, Cyano, Hydroxy, Nitro, Aryloxy, Heteroaryl-
oxy, Halogenaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C₁₋₆-Alkoxy-carbonyl,
C₁₋₆-Alkoxy-carbonylmethyl, Halogen-C₁₋₆alkoxy-carbonyl, C₁₋₂-Alkyl-
dioxy, C₁₋₆-Alkylthio, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkylamino, Halogen-
C₃₋₆-cycloalkylalkylcarbonyloxy, C₁₋₆-Alkylamino, oder Di-C₁₋₆-alkyl-
amino ein- oder mehrfach substituiertes Aryl, freies Heteroaryl, durch
Halogen, C₁₋₃-Alkyl oder Halogen-C₁₋₃-alkyl substituiertes Heteroaryl

- sowie die Gruppe CONHR^B bedeutet, wobei
- R⁸ Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl, Phenyl oder durch C₁₋₆-Alkyl, Halogen-C₁₋₆-alkyl, C₁₋₁₆-Alkoxy, Halogen-C₁₋₆-alkoxy, Phenyl-C₁₋₆-alkoxy, C₃₋₁₀-Cycloalkyloxy, Halogen-C₃₋₁₀-cycloalkyloxy, C₃₋₆-Cycloalkylalkoxy, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkoxy, C₂₋₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkenyloxy, C₂₋₆-Alkinyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkinyloxy, Alkylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy, Phenyl, Halogen, Amino, Cyano, Hydroxy, Nitro, Aryloxy, Halogenaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C₁₋₆-Alkoxy-carbonyl, Halogen-C₁₋₆-alkoxy-carbonyl, C₁₋₂-Alkyldioxy, C₁₋₆-Alkylthio, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkylamino, C₁₋₆-Alkylamino, oder Di-C₁₋₆-alkylamino ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl bedeutet,
- A für eine Carbonyl-, Thiocarbonyl oder Methylen-Gruppe und
- B für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe NR⁶ steht, in der
- R⁶ Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, C₃₋₁₂-Cycloalkyl, Phenyl sowie die Gruppe CO-R⁷ bedeutet, wobei
- R⁷ C₁₋₆-Alkyl, Halogen-C₁₋₆-alkyl, Phenyl oder durch C₁₋₆-Alkyl, Halogen-C₁₋₆-alkyl, C₁₋₁₆-Alkoxy, Halogen-C₁₋₆-alkoxy, Phenyl-C₁₋₆-alkoxy, C₃₋₁₀-Cycloalkyloxy, Halogen-C₃₋₁₀-cycloalkyloxy, C₃₋₆-Cycloalkylalkoxy, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkoxy, C₂₋₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkenyloxy, C₂₋₆-Alkinyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkinyloxy, Alkylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy, Phenyl, Halogen, Amino, Cyano, Hydroxy, Nitro, Aryloxy, Halogenaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C₁₋₆-Alkoxy-carbonyl, Halogen-C₁₋₆-alkoxy-carbonyl, C₁₋₂-Alkyldioxy, C₁₋₆-Alkylthio, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkylamino, C₁₋₆-Alkylamino, oder Di-C₁₋₆-alkylamino ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, C₃₋₆-Cycloalkyl, C₁₋₆ Alkylamino oder C₁₋₆-Alkoxy bedeutet,

Der Begriff "Alkyl" steht für eine geradlinige oder verzweigte Kette von Kohlenstoffatomen.

Der Begriff "Alkenyl" steht für eine geradlinige oder verzweigte Kette von Kohlenstoffatomen, die durch Doppelbindungen ein- oder mehrfach unterbrochen ist.

Der Begriff "Alkinyl" steht für eine geradlinige oder verzweigte Kette von Kohlenstoffatomen, die durch Dreifachbindungen ein- oder mehrfach unterbrochen ist.

Der Begriff "Aryl" steht für einen ein- bis dreikernigen aromatischen Rest, wie z. B. Phenyl, Naphthyl oder Phenanthryl.

Der Begriff "Heteroaryl" steht für einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthält, gesättigt, teilgesättigt oder ungesättigt sein kann und gegebenenfalls benzoannelliert ist, wie z. B. Pyridin, Thiazol oder Chromen.

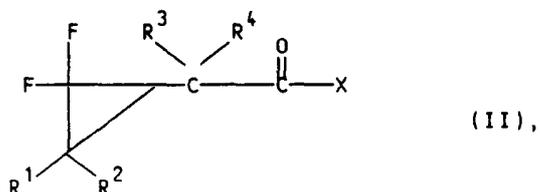
R^5 und R^6 können gegebenenfalls gemeinsam mit dem N-Atom gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Ringe darstellen, wie z. B. Morpholino, Piperidino, Pyrrolo, Imidazolo oder Triazolo.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I liegen als racemische Gemische der optisch aktiven Isomere vor. Die Erfindung betrifft somit nicht nur die Isomerengemische, sondern auch jedes einzelne Isomer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Als besonders wirksam haben sich solche 2,2-Difluorcyclopropylethanderivate der Formel I erwiesen, bei denen

- A eine Carbonylgruppe,
B Sauerstoff oder Gruppe NH,
R¹⁻⁴ Wasserstoff und
R⁵ Wasserstoff, C₁₋₂₀-Alkyl, C₂₋₂₀-Alkenyl, C₂₋₂₀-Alkynyl, m-Phenoxy-
benzyl und Naphthylmethyl
bedeuten.

Die Erfindung betrifft des weiteren Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin

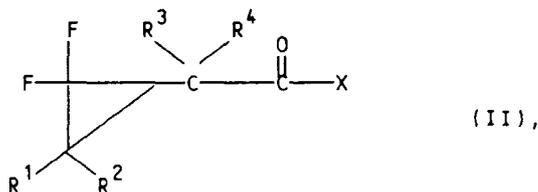
- R¹⁻⁴ die in Formel I angegebene Bedeutung haben und
X für OH, Cl oder Br steht,
als Zwischenprodukte zur Herstellung von Verbindungen der Formel I.

Die neuen Zwischenprodukte sind insbesondere vorteilhaft geeignet, um zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zu gelangen, bei denen A für eine Carbonylgruppe steht.

Die erfindungsgemäßen 2,2-Difluorcyclopropylethanderivate der Formel I, bei denen

- A für eine Carbonylgruppe steht,
lassen sich herstellen, indem man entweder

A) ein Saurehalogenid der allgemeinen Formel II



worin

R^{1-4} die in Formel I angegebene Bedeutung haben und

X für Chlor oder Brom steht,

mit einem Alkohol oder Amin der allgemeinen Formel III

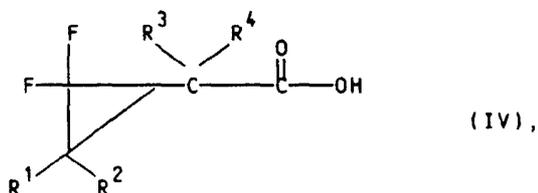


worin

B und R^5 die in Formel I angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Säureacceptors umgesetzt,

oder

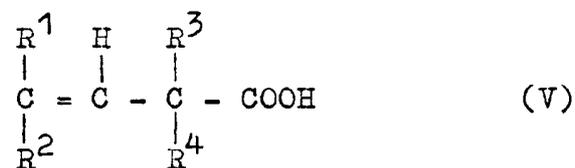
B) eine freie Säure der allgemeinen Formel IV



worin

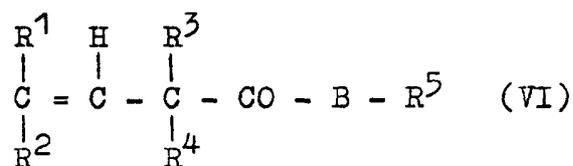
R^{1-4} die in Formel I angegebene Bedeutung haben, mit einem Alkohol oder Amin der Formel III, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt, oder

C) eine Säure der allgemeinen Formel V



worin

R^{1-4} die in Formel I angegebene Bedeutung haben, mit einem Alkohol oder Amin der Formel III, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel in Gegenwart Katalysators oder wasserentziehender Mittel zu einer Zwischenverbindung der Formel VI



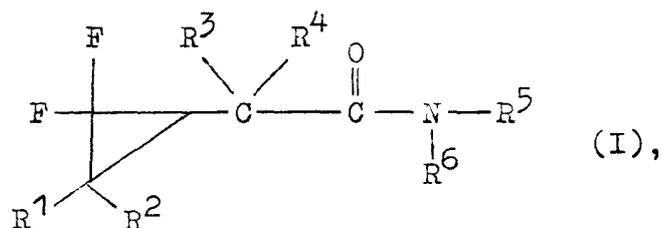
worin

B und R^{1-5} die in Formel I angegebene Bedeutung haben, umgesetzt und diese in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels mit Difluorcarben reagieren läßt, oder falls

A eine Methylengruppe bedeutet und

B die Gruppe NR^6 ist,

D) ein Amid der speziellen Formel I



worin

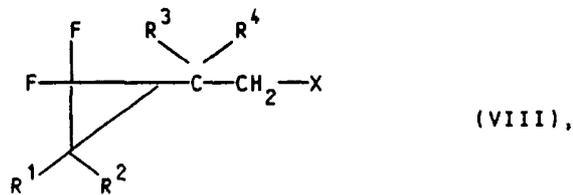
R¹⁻⁶ die in Formel I angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators, mit einem Reduktionsmittel umgesetzt, oder

E) ein Amin der allgemeinen Formel VII



worin

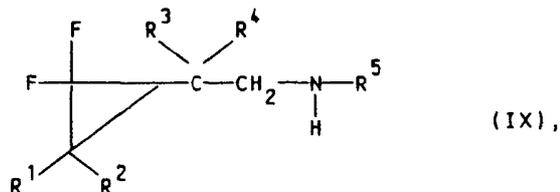
R⁵ und R⁶ die in Formel I angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base, mit einem Halogenid der Formel VIII



worin

R¹⁻⁴ die in Formel I angegebene Bedeutung haben und X für Chlor oder Brom steht, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels, umgesetzt, oder

F) Verbindungen der allgemeinen Formel IX



worin

R^{1-5} die in Formel I angegebene Bedeutung haben und nach der Reaktionsvariante D) oder E) hergestellt werden, mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel X

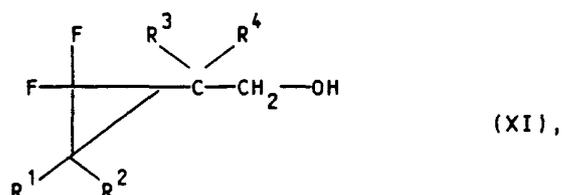


worin

R^{B} die in Formel I angegebene Bedeutung hat und X für Chlor oder Brom steht, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels in Gegenwart eines Säureacceptors, umgesetzt, oder falls

B Sauerstoff ist,

G) einen Alkohol der allgemeinen Formel XI



worin

R^{1-4} die in Formel I angegebene Bedeutung haben, mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel XII



worin

R^{B} die in Formel I angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt, und gegebenenfalls anschließend die so erhaltenen racemischen Gemische in die optisch aktiven Isomeren nach an sich bekannten Methoden auf-trennt.

Als Säureacceptor für die Durchführung der Reaktionsvarianten A) und F) eignen sich die üblichen basischen Mittel, insbesondere aliphatische, aromatische und heterocyclische Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylamin, Piperidin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin, Pyridin und Dimethylaminopyridin oder anorganische Basen wie Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkoholate von Alkali- und Erdalkalimetallen wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natrium- und Kaliumcarbonat.

Als Lösungsmittel eignen sich die vorgenannten Säureacceptoren selbst oder inerte Lösungsmittel oder Gemische derselben untereinander.

Genannt seien beispielsweise aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls chloriert sein können wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichlorethylen und Chlorbenzol; Ether wie Diethylether, Methylethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Benzonitril; Ester wie Ethylacetat und Amylacetat; Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid sowie Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Umsetzung kann innerhalb eines weiten Temperaturbereiches durchgeführt werden. Im allgemeinen wird sie bei einer Temperatur zwischen -20°C und dem Siedepunkt der Reaktionsmischung, vorzugsweise zwischen 20°C und 200°C , durchgeführt.

Die Umsetzung wird unter dem Druck der Umgebung durchgeführt, wenngleich sie auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden könnte.

Als Katalysatoren für die Durchführung der Reaktionsvariante B) eignen sich starke Säuren wie Schwefelsäure, Halogenwasserstoff, Sulfonsäuren und saure Ionenaustauscher. Es ist vorteilhaft, dem Reaktionsgemisch das Wasser oder den Ester der Formel I zu entziehen, z. B. durch azeotrope Destillation oder durch Bindung des Wassers an Schwefel- oder eine Halogenwasserstoffsäure.

Die Reaktionsvariante B) kann unter den gleichen Reaktionsbedingungen in bezug auf Temperatur und Druck und in den gleichen Lösungsmitteln oder Gemischen derselben durchgeführt werden wie sie für die Reaktionsvariante A) genannt wurden.

Für die Durchführung der Reaktionsvariante C) eignen sich zur Herstellung der Zwischenverbindung VI die gleichen sauren Katalysatoren und inerten Lösungsmittel wie sie für Reaktionsvariante B) genannt wurden. Besonders geeignet für die Veresterung ist die Bindung des Wassers durch die Kombination von Triphenylphosphin und Azodicarbonsäureester (Synthesis 1981, 1). Geeignet sind aber auch die klassischen wasserentziehenden Mittel wie konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreie Salze von anorganischen Säuren wie Magnesiumsulfat oder Calciumchlorid, Carbodiimide wie das Dicyclohexylcarbodiimid oder auch Zeolithe. Die Carbenreaktion wird jedoch bevorzugt in Ethern wie Diglyme, Triglyme und Tetraglyme durchgeführt. Die Erzeugung von Difluorcarben erfolgt nach Fachliteratur bekannten Methoden (Burton und Hahnfeld, Fluorine Chem. Rev. 8 (1977), 119 ff.).

Als Difluorcarbenspender eignen sich beispielsweise Alkalimetallchloridfluoracetate wie Natriumchloridfluoracetat; Halogendifluorkohlenwasserstoffe wie Chlordifluormethan; Organozinn-Verbindungen wie Trimethyl(trifluormethyl)-zinn; Organoquecksilber-Verbindungen wie Phenyl(trifluormethyl)quecksilber; Organophosphor Verbindungen wie Tris(trifluormethyl)-difluorphosphoran und Triphenyl(bromidfluormethyl)-phosphoniumbromid.

Die Reaktionsvariante D) kann unter den gleichen Reaktionsbedingungen in bezug auf Temperatur und Druck und in den gleichen Lösungsmitteln oder Gemischen derselben durchgeführt werden, wie sie für die Reaktionsvariante A) genannt wurden.

Als Reaktionsmittel für die Durchführung der Reaktionsvariante D) eignet sich z. B. Lithiumaluminiumhydrid, Boran oder Natriumborhydrid in Gegenwart von Kobaltdichlorid, Essigsäure oder Trifluoressigsäure.

Die Reaktionsvariante E) kann unter den gleichen Reaktionsbedingungen in bezug auf Temperatur und Druck und in den gleichen Lösungsmitteln oder Gemischen derselben durchgeführt werden, wie sie für die Reaktionsvariante A) genannt wurden.

Als Base für die Durchführung der Reaktionsvariante E) eignet sich z. B. Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxid, Natriumhydrid oder Kalium-tert.-butylat.

Die Reaktionsvariante G) kann unter den gleichen Reaktionsbedingungen in bezug auf Temperatur und Druck und in den gleichen Lösungsmitteln oder Gemischen derselben durchgeführt werden, wie sie für die Reaktionsvariante A) genannt wurden.

Die Herstellung der optischen Isomeren der erfindungsgemäßen Verbindungen kann nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise durch Umsetzen von Verbindungen der allgemeinen Formel II mit einem chiralen Hilfsreagenz, wie z.B. einem optisch aktiven Amin oder einem optisch aktiven Alkohol und anschließender Trennung der so erhaltenen Diastereomeren mit Hilfe physikalischer Methoden (Tetrahedron 33, 2725 (1977)), wie z.B. Kristallisation, Destillation oder Fest-Flüssig-Chromatographie. Durch eine anschließende hydrolytische Spaltung, die entweder säure- oder basenkatalytisch geführt werden kann, erhält man die optischen Isomeren der freien Säuren der allgemeinen Formel IV, die nach Verfahrensvariante B) zu den erfindungsgemäßen Verbindungen umgesetzt werden können.

Weiterhin können die bei der Synthese entstehenden Gemische optischer Isomere der allgemeinen Formel I durch Chromatographie an chiralen stationären Phasen, wie z.B. an Cyclodextrinen, Stärke oder an Polymere gebundene optisch aktive Aminosäurederivate, in die Enantiomere getrennt werden (Angew. Chem. 92, 14 (1980)).

Die nach oben genannten Verfahren herstellbaren erfindungsgemäßen Verbindungen können nach den üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder vermindertem Druck, durch Ausfällen mit Wasser oder durch Extraktion.

Ein erhöhter Reinheitsgrad kann in der Regel durch säulenchromatographische Aufreinigung sowie durch fraktionierte Destillation oder Kristallisation erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel fast farb- und geruchlose Flüssigkeiten sowie Kristalle dar, die schwerlöslich in Wasser, bedingt löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Petrolether, Hexan, Pentan und Cyclohexan, gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Xylol, Ethern wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Carbonsäurenitrilen wie Acetonitril, Alkoholen wie Methanol und Ethanol, Carbonsäureamiden wie Dimethylformamid und Sulfoxiden wie Dimethylsulfoxid, sind.

Das als Ausgangsmaterial zu verwendende Säurehalogenid der Formel X, die Säure der Formel V, der Alkohol und das Amin der Formel III und VII sowie das Isocyanat der Formel XII sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Das Säurehalogenid der Formel II, das Halogenid der Formel VIII sowie der Alkohol der Formel XI können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch gute insektizide Wirkung, insbesondere durch eine akarizide Wirkung aus und stellen damit eine wertvolle Bereicherung der Technik dar. Aufgrund ihrer Wirkung gegen eine weite Spanne saugender Arthropoden können die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht nur gegen Schädlinge an Kulturpflanzen eingesetzt werden, sondern auch zur Bekämpfung von Parasiten des Menschen und der Nutztiere. Besondere Bedeutung hat die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen Parasiten, die hinsichtlich anderer Mittel Resistenz entwickelt haben. Da die erfindungsgemäßen Verbindungen von den Pflanzen aufgenommen und im Gefäßsystem transportiert werden, können sie auch in den Boden appliziert werden und gelangen somit auch in solche Pflanzenteile, die kaum direkt getroffen werden können.

Zu den Insekten und Milben, einschließlich tierischer Ektoparasiten, die erfindungsgemäß bekämpft werden können, gehören beispielsweise die Lepidopteren wie *Plutella xylostella*, *Spodoptera littoralis*, *Heliothis armigera* und *Pieris brassicae*; die Dipteren wie *Musca domestica*, *Ceratitis capitata*, *Eriopsis brassicae*, *Lucilia sericata* und *Aedes aegypti*; die Homopteren einschließlich Blattläusen wie *Megoura viciae* und *Nilaparvata lugens*; die Coleopteren wie *Phaedon cochleariae*, *Anthonomus grandis* und Cornrootworm (*Diabrotica* spp., z. B. *Diabrotica undecimpunctata*); die Othopteren wie *Blattella germanica*; die Zecken wie *Boophilus microplus* und die Läuse wie *Damalinia bovis* und *Linognathus vituli* sowie die Spinnmilben wie *Tetranychus urticae* und *Panonychus ulmi*.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann in Konzentrationen von 0,0005 bis 5,0 %, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 % erfolgen, worunter das Gewicht in Gramm Wirkstoff in 100 ml Zubereitung zu verstehen ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen insektiziden Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schadlingsbekämpfungsmittel wie zum Beispiel Insektizide, Akarizide oder Fungizide, je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden.

Eine Förderung der Wirkungsintensität und der Wirkungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch wirkungssteigernde Zusätze wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Ole erzielt werden. Solche Zusätze lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosierung zu.

Als Mischungspartner können außerdem Phospholipide verwendet werden, zum Beispiel solche aus der Gruppe Phosphatidylcholin, den hydrierten Phosphatidylcholinen, Phosphatidylethanolamin, den N-Acyl-phosphatidylethanolaminen, Phosphatidylinosit, Phosphatidylserin, Lysolecithin und Phosphatidylglycerol.

Zweckmäßig werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfractionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralien, zum Beispiel Tonsil, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zum Beispiel zu nennen Calciumligninsulfonat, Polyethylenalkylphenylether, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und der Salze.

Ausführungsbeispiele

Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

A SPRITZPULVER

20 Gew.-% Wirkstoff
35 Gew.-% Bleicherde
8 Gew.-% Calciumsalz der Ligninsulfonsäure
2 Gew.-% Natriumsalz des N-Methyl-N-oleyl-aurins
35 Gew.-% Kieselsäure

B PASTE

45 Gew.-% Wirkstoff
5 Gew.-% Natriumaluminiumsilikat
15 Gew.-% Cetylplyglycoether mit
8 Mol Ethylenoxid
2 Gew.-% Spindelöl
10 Gew.-% Polyethylenglykol
23 Teile Wasser

C EMULSIONSKONZENTRAT

20 Gew.-% Wirkstoff

75 Gew.-% Isophoron

5 Gew.-% einer Mischung auf Basis des Natriumsalzes
des N-Methyl-N-oleyl-aurins und des
Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure.

Die folgenden Beispiele beschreiben die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Beispiel 1

2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-essigsäurebenzylester

80 g (454 mMol) 3-Butensäurebenzylester werden in 250 ml Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) gelöst und bei 165°C innerhalb von 4 Stunden mit einer Lösung von 138 g (908 mMol) Natriumchlordifluoracetat, gelöst in 250 ml Diglyme, versetzt. Es wird eine Stunde bei 165°C nachgerührt und anschließend abgekühlt. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abgesaugt und mit 100 ml Diglyme nachgewaschen. Im Vakuum (35°C, Ölpumpe) wird eingeengt und anschließend in 500 ml Ether aufgenommen, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen wird unter Ölpumpenvakuum über eine Dornenkolonne fraktioniert und eine Probe dünnschichtchromatographisch (Hexan: Essigester = 1 : 1) analysiert (RF = 0,64).

Ausbeute: 82,4 g (80 % d. Th.)

Kp_{0,05}: 90°C

n_D²⁰: 1,4783

Herstellung des Ausgangsmaterials

3-Butensäurebenzylester

Zu 46 g (535 mMol) 3-Butensäure, in 500 ml Diethylether gelöst, und 87 ml (535 mMol) Azodicarbonsäurediethylester tropft man 138 g (535 mMol) Triphenylphosphin und 84 ml (812 mMol) Benzylalkohol gelöst in 500 ml Diethylether und rührt 7 Stunden bei Raumtemperatur nach und läßt über Nacht stehen. Nach dem

Verdampfen des Lösungsmittels wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Hexan : Essigester = 95 : 5) gereinigt und eine Probe dünnschichtchromatographisch (Hexan : Essigester = 1 : 1) analysiert (RF = 0,61).

Ausbeute: 83, 5 g (88 % d. Th.)

n_D^{20} : 1,5084

Beispiel 2

2,2-Difluorocyclopropylessigsäure

Zu einer Lösung von 35,2 g (630 mmol) Kaliumhydroxid in 360 ml Methanol tropft man unter Eiskühlung 142,3 g (630 mmol) 2-(2,2-Difluorocyclopropyl)-essigsäurebenzylester und rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur (RT) nach. Anschließend engt man am Rotationsverdampfer ein, versetzt mit 500 ml Ether, saugt das ausgefallene Kaliumsalz ab und wäscht es dreimal mit Ether. Das Salz wird in 150 ml Wasser gelöst, die Lösung mit 54 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und dreimal mit je 200 ml Essigester extrahiert. Die Essigesterphasen werden zweimal mit Wasser gewaschen, werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bei 40°C unter Normaldruck eingeeengt. Anschließend wird unter Vakuum (17 mbar) fraktioniert und dünnschichtchromatographisch (Dichlormethan : Methanol = 95 : 5) analysiert (RF = 0,20).

Ausbeute: 82 g (96 % d. Th.)

Kp_{17} : 99 - 100°C

Beispiel 3

2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-essigsäuretetradecylester

Eine Lösung von 2,08 g (9,7 mMol) 1-Tetradecanol in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) wird mit 200 mg 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und 1,35 ml (9,7 mMol) Triethylamin versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Bei 0 - 5 °C wird eine Lösung von 1,5 g (9,7 mMol) 2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-essigsäurechlorid in 10 ml THF zuge-
tropft. Anschließend wird bei Raumtemperatur 2 Stunden nachgerührt. Man saugt das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid ab, engt die Lösung unter verminder-
tem Druck ein und löst den Rückstand in 50 ml Diethylether. Nach Waschen mit je
10 ml Wasser, 10 % Natronlauge und Wasser bis zur neutralen Reaktion wird die
Etherlösung über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum (200 mbar) einge-
dampft. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 2,2 g (68 % d. Th.)

Kp (200 mbar): 110 °C

Herstellung des Ausgangsmaterials

2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-essigsäurechlorid

Eine Mischung aus 39,8 g (0,29 mMol) 2,2-Difluorcyclopropylessigsäure und 38,5
ml (0,53 mMol) Thionylchlorid wird 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach
wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand im Vakuum
(200 mbar) destilliert.

Ausbeute: 43 g (95 % d. Th.)

Kp (200 mbar): 94 °C

Beispiel 4

2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-essigsäure-4-chloranilid

15,3 g (120 mMol) 4-Chloranilin, 18,4 ml (132 mMol) Triethylamin und 50 mg Dimethylaminopyridin, gelöst in 150 ml Tetrahydrofuran, werden unter Eiskühlung bei 35°C mit 18,6 g (120 mMol) 2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-essigsäurechlorid versetzt. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und in 1000 ml Wasser eingegossen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig verd. Salzsäure nachgewaschen und im Vakuum (200 mbar) getrocknet. Anschließend wird eine Probe dünnschichtchromatographisch (Dichlormethan : Methanol = 95:5) analysiert (RF= 0,62).

Ausbeute: 25,8 (87 % d. Th.)

Fp: 111 - 112°C

Beispiel 5

4-Chlor-N-[2-(2,2-difluorcyclopropyl)-ethyl]anilin

4,9 g (20 mMol) 2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-essigsäure-4-chloranilid werden in 75 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst und mit 60 ml (60 mMol) einer einmolaren Lösung von Boran in THF versetzt. Nach 7 Stunden wird in wässriger Kaliumcarbonatlösung zersetzt und mit Diethylether extrahiert. Nach dem Eindampfen im Vakuum wird an der Ölpumpe (200 mbar) getrocknet und durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Hexan : Essigester = 95 : 5) gereinigt. Eine Probe wird dünnschichtchromatographisch (Hexan : Essigester = 8 : 2) analysiert (RF = 0,40).

Ausbeute: 4,6 g (100 % d. Th.)

n_D^{20} : 1,5307

Beispiel 6

Chloressigsäure- 4-chlor-N-[2-(2,2-difluorcyclopropyl)-ethyl]-anilid

Zu einer Lösung von 4,5 g (19 mMol) N-2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-ethyl-4-chlor-anilin, 2,9 ml (21 mMol) Triethylamin und 400 mg Dimethylaminopyridin in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei 0°C 2,4 g (21 mMol) Chloracetylchlorid, gelöst in 5 ml THF, hinzu und rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur nach. Der Niederschlag wird abgesaugt und die Lösung unter Vakuum (ca. 200 mbar) eingeeengt. Anschließend reinigt man durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Essigester = 95 : 5). Eine Probe wird dünnschichtchromatographisch (Hexan : Essigester = 9 : 1) analysiert (RF = 0,14).

Ausbeute: 4,1 g (70 % d. Th.)

n_D^{20} : 1,5310

Beispiel 7

3,4-Dichlorphenylcarbaminsäure-[2-(2,2-difluorcyclopropyl)-ethyl]-ester

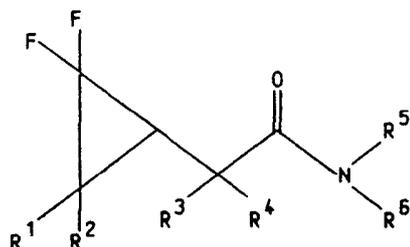
2 g (16 mMol) 2-(2,2-Difluorcyclopropyl)-ethylalkohol, gelöst in 5 ml Tetrahydrofuran (THF), werden bei 5°C mit einer Lösung von 3 g (16 mMol) 3,4-Dichlorphenylisocyanat in 5 ml THF versetzt. Nach 6 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird im Vakuum eingeeengt und aus Cyclohexan umkristallisiert. Eine Probe wird anschließend dünnschichtchromatographisch (Hexan : Essigester = 1:1) analysiert (RF = 0,54).

Ausbeute: 3,2 g (63 % d. Th.)

Fp: 89 - 90°C

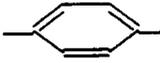
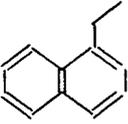
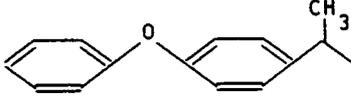
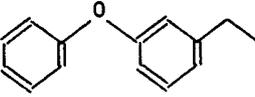
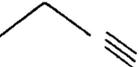
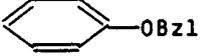
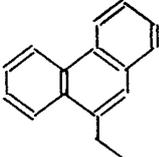
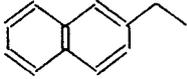
In analoger Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt.

Allgemeine Formel

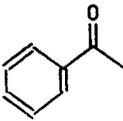
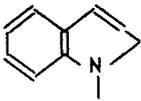
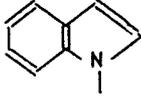
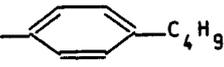
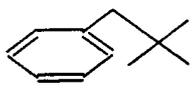
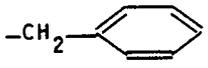
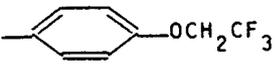
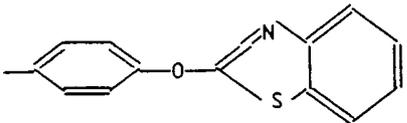


$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$

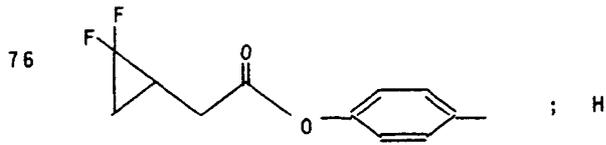
Beispiel Nr.	R^5	R^6	Physikalische Konstante		
			n_D^{20}	Fp	Kp
8		$-C_2H_5$	1,5067		
9		$-C_2H_5$	1,5116		
10		$-C_2H_5$	1,5134		
38		H		79-80	
39		H		95-96	
47	$-(CH_2)_5-$		1,4634		
48	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$		1,4659		

Beispiel Nr.	R ⁵	R ⁶	Physikalische Konstante		
			n _D ²⁰	Fp	Kp
49	 C ₁₂ H ₂₅	; H	1,5029		
50	-C ₁₆ H ₃₃	; H		68-69 °C	
51	-C ₁₈ H ₃₇	; H		73-75 °C	
52		; H		100-102 °C	
53		; H	1,5289		
54		; H			
55		; H		56-57 °C	
56	 OBz1	; H		157-158 °C	
57		; H		172-173 °C	
58		; H			

Beispiel Nr.	R ⁵	R ⁶	Physikalische Konstante		
			n _D ²⁰	Fp	Kp
59					
60					
61					
62					
63					85 °C
64					
65					
66	- H				

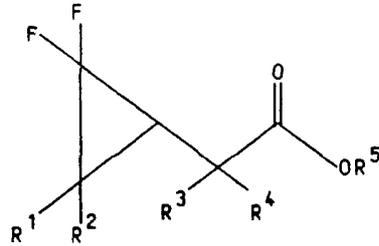
Beispiel Nr.	R^5	R^6	Physikalische Konstante		
			n_D^{20}	Fp	Kp
67		; H			
68		; 			
69		; H		50 °C	
70		; H		84-85 °C	
71	1-Adamantyl	; H			
72	$-C_5H_{11}$; $-C_5H_{11}$			
73		; H		58-59 °C	
74		; H			
75		; H			

Beispiel Nr.	R ⁵	R ⁶	Physikalische Konstante		
			n _D ²⁰	Fp	Kp



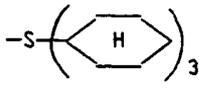
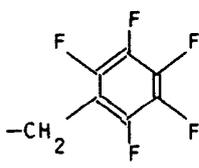
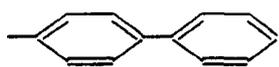
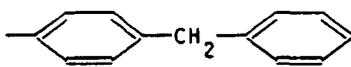
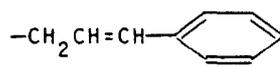
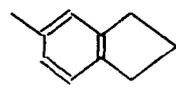
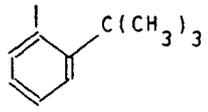
Hex = Hexan
EE = Diethylethyl

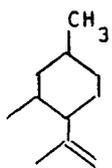
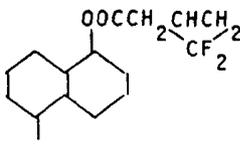
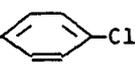
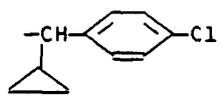
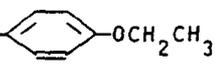
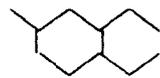
Allgemeine Formel

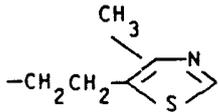
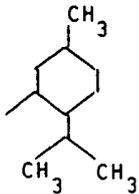
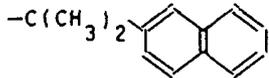
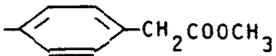


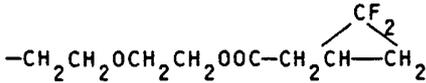
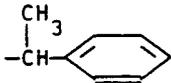
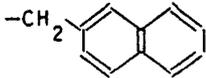
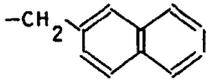
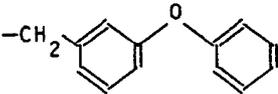
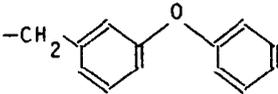
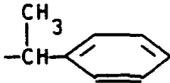
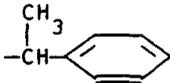
$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$

Beispiel Nr.	R^5	Physikalische Konstante		
		n_D^{20}	Fp	Kp
11	$-C_{16}H_{33}$			131/0,02 mbar
12		1,5198		120/0,02 mbar
13	$-CH_2CH_2CH(CF_2)CH_2$	1,4053		
14				135/0,02 mbar
15		1,5331		
16		1,5457		

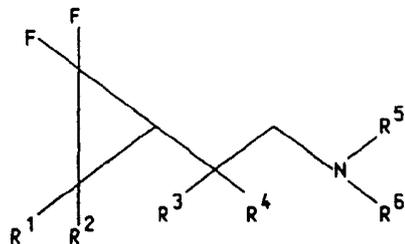
Beispiel Nr.	R ⁵	Physikalische Konstante		
		n _D ²⁰	Fp	Kp
17			93 °C	
18		1,4350		
77			73,6 °C	
78		1,5331		
79		1,5125		
80		1,5017		
81		1,4866		

Beispiel Nr.	R ⁵	Physikalische Konstante		
		n _D ²⁰	Fp	Kp
82		1,4488		
83		1,4597		
84	$-(\text{CH}_2)_{10}-\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{CF}_2)\text{CH}_2$		34 °C	
85	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 	1,4890		
86		1,5028		
87	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 	1,4847		
88		1,4647		

Beispiel Nr.	R ⁵	Physikalische Konstante		
		n _D ²⁰	Fp	Kp
89		1,4858		
91		1,4413		
92	Adamantanylmethyl	1,4776		
93		1,5389		
94	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1,4549		
95	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1,4686		
96	$-(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$	1,4390		
97		1,4873		
98	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	1,4396		

Beispiel Nr.	R ⁵	Physikalische Konstante		
		n _D ²⁰	Fp	Kp
99		1,4264		
100	 (Diastereomeren- gemisch)			
101	 (+)			
102	 (-)			
103	 (+)			
104	 (-)			
105	 (Diastereomer 1)			
106	 (Diastereomer 2)			
107	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	1,4249		
110	H		(+)	
111	H		(-)	

Allgemeine Formel



$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$

Beispiel

R^5

R^6

Physikalische Konstante

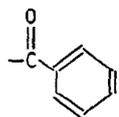
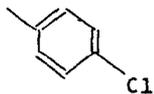
Nr.

n_D^{20}

Fp

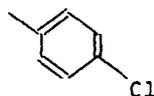
Kp

19



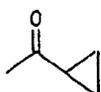
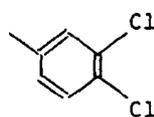
1,5628

20



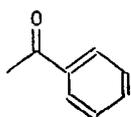
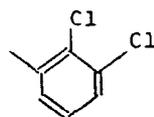
1,5236

21



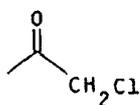
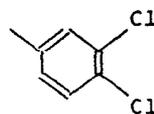
1,5378

22



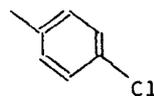
1,5676

23



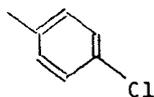
1,5437

24

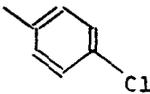
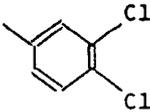
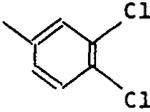
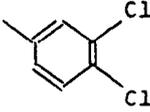
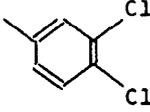
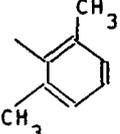
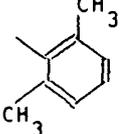
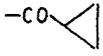


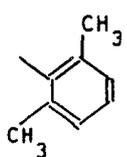
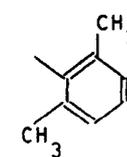
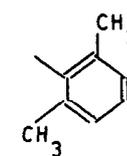
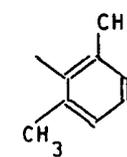
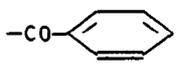
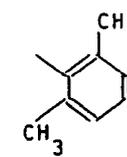
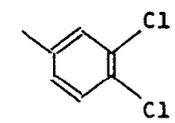
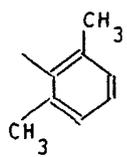
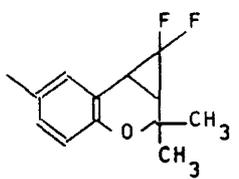
92-93 °C

25

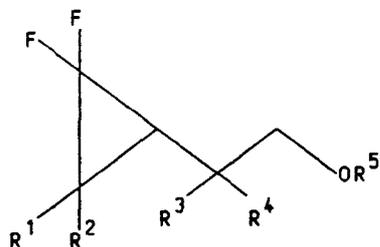


1,5075

Beispiel Nr.	R ⁵	R ⁶	Physikalische Konstante		
			n _D ²⁰	Fp	Kp
26		-COOCH(CH ₃) ₂	1,4944		
27		-CONHCH ₃	1,5236	72-73 °C	
28		-COOCH ₃	1,5220		
29		-COOCH(CH ₃) ₂	1,5063		
30		-COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,5080		
31		-COCH ₂ Cl	1,5337		
32		-CO 	1,5278		

Beispiel Nr.	R ⁵	R ⁶	Physikalische Konstante		
			n _D ²⁰	Fp	Kp
33		-COOCH ₃	1,5120		
34		-COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,5965		
35		-COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	1,4963		
36		-CO- 	1,5470		
37		-CONHCH ₃		80-81 °C	
40		H	1,5439		
41		H	1,5014		
42		H	1,5110		

Allgemeine Formel



$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$

Beispiel

R^5

Physikalische Konstante

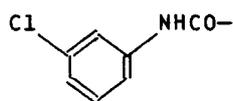
Nr.

n_D^{20}

Fp

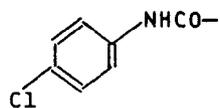
Kp

43



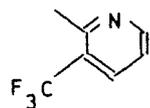
54-55 °C

44



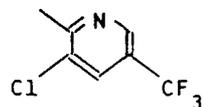
64-65 °C

45



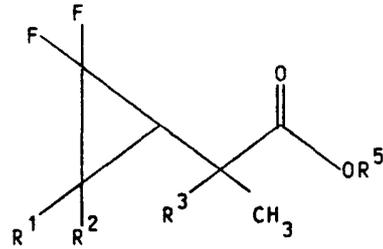
1,4376

46



1,4546

Allgemeine Formel



$R^1, R^2, R^3 = H$

Beispiel

R^5

Physikalische Konstante

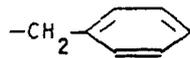
Nr.

n_D^{20}

Fp

Kp

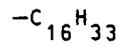
112



(Diastereomeren-
gemisch)

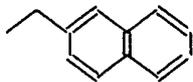
1,4726

113



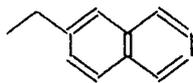
(Diastereomeren-
gemisch)

114



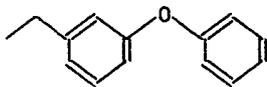
(Diastereomer 1)

115



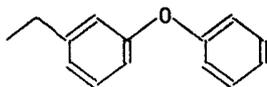
(Diastereomer 2)

116



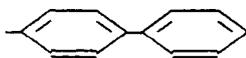
(Diastereomer 1)

117



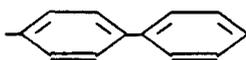
(Diastereomer 2)

118



(Diastereomer 1)

119



(Diastereomer 2)

Anwendungsbeispiel A

Wirkung kurativer Blattbehandlung der Buschbohne (*Phaseolus vulgaris nanus* Aschers.) gegen bewegliche Stadien der Gemeinen Bohnenspinmilbe (*Tetranychus urticae* Koch)

Im warmen Gewächshaus werden Sämlinge der Buschbohne bis zu vollständigen Entwicklung der Primärblätter angezogen und dann mit Blattstücken belegt, die von *Tetranychus urticae* befallen sind. Einen Tag später werden die Blattstücke entfernt und die Pflanzen mit einer 0,1 % Wirkstoff enthaltenden wäßrigen Zubereitung tropfnaß gespritzt. Nach 7 Tagen bei 22-24 °C wird der Anteil toter beweglicher Stadien von *Tetranychus* an den behandelten und an unbehandelten Pflanzen bestimmt. Daraus wird nach Abbott die Wirkung der Behandlung berechnet.

Eine 80-100 %ige Wirkung hatten die Verbindungen gemäß den Beispielen Nr. 1-5, 7-18, 20-22, 24, 25, 27, 28, 34, 38, 40, 43, 44 und 46.

Anwendungsbeispiel B

Wirkung kurativer Blattbehandlung der Buschbohne (*Phaseolus vulgaris nanus* Aschers.) gegen Eier der Gemeinen Bohnenspinmilbe (*Tetranychus urticae* Koch)

Im warmen Gewächshaus werden Sämlinge der Buschbohne bis zur vollständigen Entwicklung der Primärblätter angezogen und dann mit adulten Weibchen von *Tetranychus urticae* besetzt. Einen Tag später werden die Pflanzen mit den inzwischen abgelegten Eiern mit 0,1 % Wirkstoff enthaltender wäßriger Zubereitung tropfnaß gespritzt. Nach 7 Tagen bei 22-24 °C wird der Anteil abgestorbener Eier an behandelten und unbehandelten Pflanzen bestimmt. Daraus wird nach Abbott die Wirkung der Behandlung berechnet.

Eine 80-100 %ige Wirkung hatten die Verbindungen gemäß den Beispielen 1-4, 7-22, 24, 25, 27, 28, 34, 38, 40-44 und 46.

Anwendungsbeispiel C

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen die Braune Reiszikade
(*Nilaparvata lugens* Stål)

Im warmen Gewächshaus werden Reissämlinge (etwa 15 je Topf) bis zur Ausbildung des dritten Blattes angezogen und dann mit einer 0,1 % Wirkstoff enthaltenden wäßrigen Zubereitung tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen der Spritzbeläge wird über jeden Topf ein Klarsichtzylinder gestülpt. Auf jeden Topf werden dann etwa 30 Individuen der Braunen Reiszikade (*Nilaparvata lugens*) gebracht. Nach 2 Tagen Aufstellung bei 26 °C im Gewächshaus wird der Anteil abgetöteter Zikaden festgestellt. Unter Bezug auf einige unbehandelt gebliebene Kontrolltöpfe wird daraus nach Abbott die Wirkung berechnet.

Eine 80-100 %ige Wirkung hatten die Verbindungen gemäß den Beispielen 4, 5, 9, 17, 21, 26, 28, 29, 32, 34-36, 40 und 41.

Anwendungsbeispiel D

Wirkung kurativer Behandlung der Ackerbohne (*Vicia faba* L.) gegen die Schwarze Bohnenlaus (*Aphis fabae* Scop.)

Im warmen Gewächshaus werden Sämlinge der Ackerbohne (*Vicia faba*), eine Pflanze je Topf, bis zu etwa 6 cm Höhe angezogen. Die Pflanzen werden dann belegt mit Zuchtmaterial der Schwarzen Bohnenlaus (*Aphis fabae*). Nach Besiedlung der Pflanzen mit je 100-200 Individuen werden sie mit 0,1 % Konzentration des jeweiligen Wirkstoffs in wäßriger Zubereitung tropfnaß gespritzt und im Gewächshaus bei etwa 24 °C aufgestellt. Nach 2 Tagen wird der Anteil abgetöteter Blattläuse ermittelt. Unter Bezug auf unbehandelt gebliebene Kontrolltöpfe wird nach Abbott die Wirkung berechnet.

Eine 80-100 %ige Wirkung hatten die Verbindungen gemäß den Beispielen 1, 4 und 18.

Anwendungsbeispiel E

Abtötende Wirkung auf Junglarven der Kohlschabe
(*Plutella xylostella*)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden als wäßrige Emulsionen mit der Wirkstoffkonzentration 0,1 % eingesetzt. Mit diesen Wirkstoffzubereitungen werden Kohlrabiblättchen (*Brassica oleracea* var. *gongylodes*) in Polystyrol-Petrischalen dosiert (4 mg Spritzbrühe/cm²) gespritzt. Nach dem Antrocknen der Spritzbeläge werden in jede Petrischale 10 Jungraupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) eingezählt und für zwei Tage in den geschlossenen Petrischalen dem behandelten Futter exponiert. Kriterium für die Wirkungsbeurteilung ist die Sterblichkeit der Raupen in % nach 2 Tagen.

Die Verbindungen gemäß den Beispielen 17 und 28 zeigten eine 80-100 %ige Wirkung.

Anwendungsbeispiel F

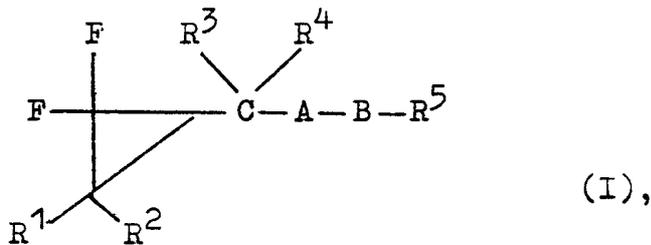
Abtötende Wirkung auf Eier/Larven des Maiswurzelwurmes
(*Diabrotica undecimpunctata*)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden als wäßrige Emulsionen mit der Wirkstoffkonzentration 0,1 % eingesetzt. Mit diesen Wirkstoffzubereitungen werden die Böden von Polystyrolpetrischalen sowie darin enthaltene Maiskeimlinge (1 Maiskeimling/Schale) und jeweils ca. 50 Eier des Maiswurzelwurmes (*Diabrotica undecimpunctata*) mit 4 mg Spritzbrühe/cm² dosiert gespritzt. Die verschlossenen Schalen werden bei 25 °C unter Langtangbedingungen für 4 Tage aufgestellt. Kriterium für die Wirkungsbeurteilung ist die Abtötung von Eiern oder der frisch schlupfenden Larven bei Versuchsende.

Die Verbindungen gemäß den Beispielen 35, 40 und 45 zeigten eine 100 %ige Wirkung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2,2-Difluorcyclopropylethanderivaten der allgemeinen Formel I



in der

R^{1-4} gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C_{1-6} -Alkyl und/oder Halogen darstellen und

R^5 Wasserstoff,
ein Alkalimetallatom oder ein entsprechendes Äquivalent eines zweiwertigen Metalles,
 C_{1-20} -Alkyl, C_{2-20} -Alkenyl, C_{2-20} -Alkinyl,
Halogen- C_{1-10} -alkyl,
 C_{3-6} -Cycloalkyl,
 C_{1-3} -Alkyl- C_{3-6} -cycloalkyl,
 C_{3-6} -Cycloalkyl- C_{1-6} -alkyl,
Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-6} -alkyl,
Decalinyl, Indanyl, Adamantyl, Adamantylmethyl,
Difluorcyclopropylethylcarbonyloxy- C_{1-10} -alkyl,
Difluorcyclopropylethylcarbonyloxydecalinyl,
Difluorcyclopropylcarbonyloxy- C_{1-3} -alkoxy- C_{1-3} -alkyl,
Phenyl- C_{1-6} -alkyl, Phenyl- C_{2-6} -alkenyl, Halogenbenzyl,
 C_{1-4} -Alkylbenzyl, C_{1-3} -Alkoxyphenyl- C_{1-6} -alkyl,
Phenoxybenzyl,
 α -Cyanophenoxybenzyl, α - C_{1-3} -Alkylphenoxybenzyl,
Ethoxy-(α -trifluormethyl)benzyl, Halogenphenyl-
(cyclopropyl)- C_{1-3} -alkyl, Halogenphenoxy- C_{1-6} -alkyl,

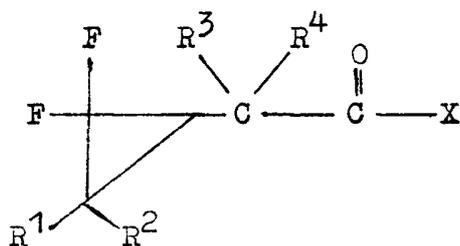
Naphthyl-C₁₋₆-alkyl, Methylthiazolyl-C₁₋₆-alkyl, Tris(difluorcyclopropylmethylcarbonyloxymethyl)-methyl,

Tri(C₄₋₈-cycloalkyl)stannyl, freies Aryl oder durch C₁₋₂₀-Alkyl, Halogen-C₁₋₆-alkyl, C₁₋₁₆-Alkoxy, Halogen-C₁₋₆-alkoxy, Phenyl-C₁₋₆-alkyl, Phenyl-C₁₋₆-alkoxy, C₃₋₁₀-Cycloalkyloxy, Halogen-C₃₋₁₀-cycloalkyloxy, C₃₋₆-Cycloalkylalkoxy, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkoxy, C₂₋₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkenyloxy, C₂₋₆-Alkinyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkinyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkylphenylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy, Phenyl, Halogen, Amino, Cyano, Hydroxy, Nitro, Aryloxy, Heteroaryl-oxy, Halogenaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C₁₋₆-Alkoxy-carbonyl, C₁₋₆-Alkoxy-carbonylmethyl, Halogen-C₁₋₆-alkoxy-carbonyl, C₁₋₂-Alkyldioxy, C₁₋₆-Alkylthio, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkylamino, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkylcarbonyloxy, C₁₋₆-Alkylamino, oder Di-C₁₋₆-alkylamino ein- oder mehrfach substituiertes Aryl, freies Heteroaryl, durch Halogen, C₁₋₃-Alkyl oder Halogen-C₁₋₃-alkyl substituiertes Heteroaryl sowie die Gruppe CONHR⁸ bedeutet, wobei

R⁸ Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl, Phenyl oder durch C₁₋₆-Alkyl, Halogen-C₁₋₆-alkyl, C₁₋₁₆-Alkoxy, Halogen-C₁₋₆-alkoxy, Phenyl-C₁₋₆-alkoxy, C₃₋₁₀-Cycloalkyloxy, Halogen-C₃₋₁₀-cycloalkyloxy, C₃₋₆-Cycloalkylalkoxy, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkoxy, C₂₋₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkenyloxy, C₂₋₆-Alkinyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkinyloxy, Alkylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy, Phenyl, Halogen, Amino, Cyano, Hydroxy, Nitro, Aryloxy, Halogenaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C₁₋₆-Alkoxy-carbonyl, Halogen-C₁₋₆-alkoxy-carbonyl, C₁₋₂-Alkyldioxy, C₁₋₆-Alkylthio, Halogen-C₃₋₆-cycloalkylalkylamino, C₁₋₆-Alkylamino, oder Di-C₁₋₆-alkylamino ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl bedeutet;

- A für eine Carbonyl-, Thiocarbonyl oder Methylen-Gruppe und
- B für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe NR^6 steht, in der
- R^6 Wasserstoff oder C_{1-6} -Alkyl, C_{3-12} -Cycloalkyl, Phenyl sowie die Gruppe CO-R^7 bedeutet, wobei
- R^7 C_{1-6} -Alkyl, Halogen- C_{1-6} -alkyl, Phenyl oder durch C_{1-6} -Alkyl, Halogen- C_{1-6} -alkyl, C_{1-16} -Alkoxy, Halogen- C_{1-6} -alkoxy, Phenyl- C_{1-6} -alkoxy, C_{3-10} -Cycloalkyloxy, Halogen- C_{3-10} -cycloalkyloxy, C_{3-6} -Cycloalkylalkoxy, Halogen- C_{3-6} -cycloalkylalkoxy, C_{2-6} -Alkenyloxy, Halogen- C_{2-6} -alkenyloxy, C_{2-6} -Alkinyloxy, Halogen- C_{2-6} -alkinyloxy, Alkylsulfonyloxy, Halogenalkylsulfonyloxy, Phenyl, Halogen, Amino, Cyano, Hydroxy, Nitro, Aryloxy, Halogenaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C_{1-6} -Alkoxy-carbonyl, Halogen- C_{1-6} -alkoxy-carbonyl, C_{1-2} -Alkyldioxy, C_{1-6} -Alkylthio, Halogen- C_{3-6} -cycloalkylalkylamino, C_{1-6} -Alkylamino, oder Di- C_{1-6} -alkylamino ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, C_{3-6} -Cycloalkyl, C_{1-6} -Alkylamino oder C_{1-6} -Alkoxy bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man falls A für die Carbonylgruppe steht,

- A) ein Säurehalogenid der allgemeinen Formel II

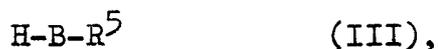


(II),

worin

R^{1-4} die in Formel I angegebene Bedeutung haben und
 X für Chlor oder Brom steht,

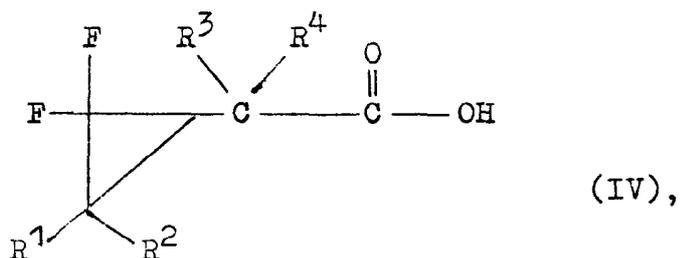
mit einem Alkohol oder Amin der allgemeinen Formel III



worin

B und R^5 die in Formel I angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Säureacceptors umgesetzt, oder

B) eine freie Säure der allgemeinen Formel IV



worin

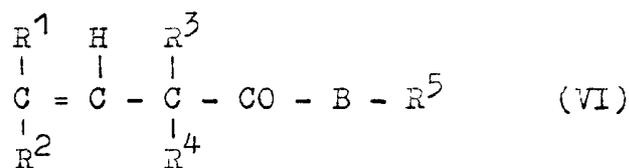
R^{1-4} die in Formel I angegebene Bedeutung haben, mit einem Alkohol oder Amin der Formel III, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt, oder

C) eine Säure der allgemeinen Formel V



worin

R^{1-4} die in Formel I angegebene Bedeutung haben, mit einem Alkohol oder Amin der Formel III, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel in Gegenwart Katalysators oder wasserentziehender Mittel zu einer Zwischenverbindung der Formel VI



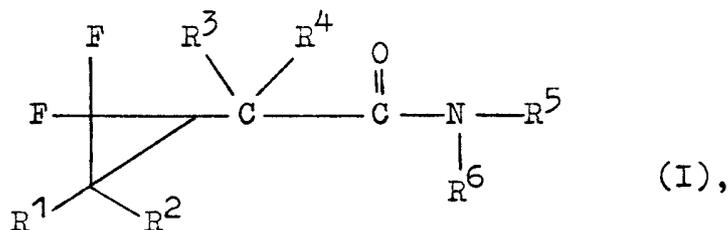
worin

B und R¹⁻⁵ die in Formel I angegebene Bedeutung haben, umgesetzt und diese in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels mit Difluorcarben reagieren läßt, oder falls

A eine Methylengruppe bedeutet und

B die Gruppe NR⁶ ist,

D) ein Amid der speziellen Formel I



worin

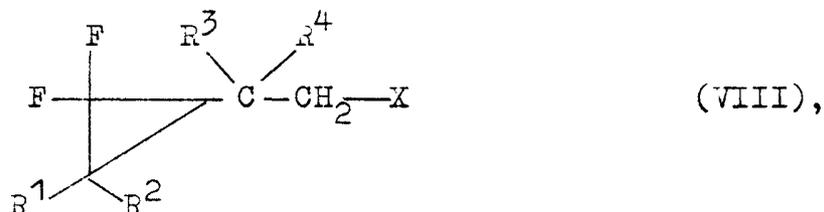
R¹⁻⁶ die in Formel I angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators, mit einem Reduktionsmittel umgesetzt, oder

E) ein Amin der allgemeinen Formel VII



worin

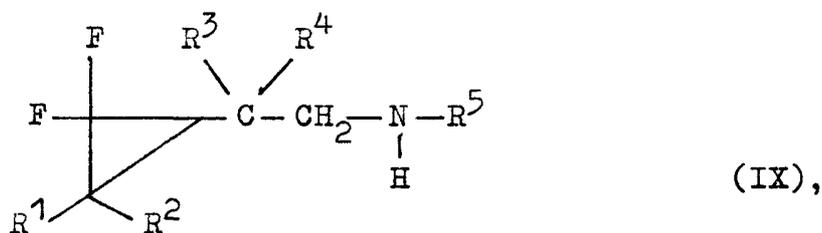
R⁵ und R⁶ die in Formel I angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base, mit einem Halogenid der Formel VIII



worin

R¹⁻⁴ die in Formel I angegebene Bedeutung haben und X für Chlor oder Brom steht, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels, umgesetzt, oder

F) Verbindungen der allgemeinen Formel IX



worin

R^{1-5} die in Formel I angegebene Bedeutung haben und nach der Reaktionsvariante D) oder E) hergestellt werden, mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel X

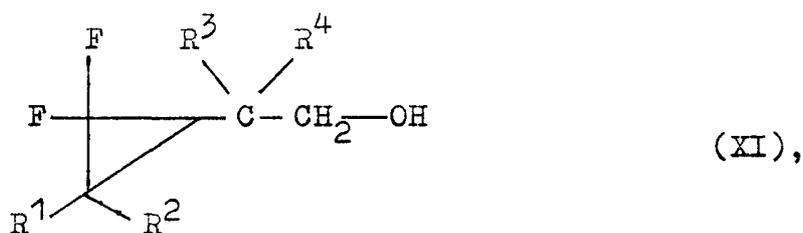


worin

R^8 die in Formel I angegebene Bedeutung hat und X für Chlor oder Brom steht, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels in Gegenwart eines Säureacceptors, umgesetzt, oder falls

B) Sauerstoff ist,

G) einen Alkohol der allgemeinen Formel XI



worin

R^{1-4} die in Formel I angegebene Bedeutung haben, mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel XII



worin

R^8 die in Formel I angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt, und

gegebenenfalls anschließend die so erhaltenen racemischen Gemische in die optisch aktiven Isomeren nach an sich bekannten Methoden auftrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß
A eine Carbonylgruppe,
B Sauerstoff oder Gruppe NH,
R¹⁻⁴ Wasserstoff und
R⁵ Wasserstoff, C₁₋₂₀-Alkyl, C₂₋₂₀-Alkenyl, C₂₋₂₀-Alkinyl, m-Phenoxybenzyl und Naphthylmethyl bedeuten.
3. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet dadurch, daß es als Wirkstoff mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 neben üblichen Träger- und/oder Hilfsstoffen enthält.
4. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Anspruch 3, gekennzeichnet dadurch, daß es als Wirkstoff mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 2 enthält.
5. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I wie in den Ansprüchen 1 und 2 dargestellt, gekennzeichnet dadurch, daß man sie zur Bekämpfung von Insekten und Milben einsetzt.